

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2003238691
PUBLICATION DATE : 27-08-03

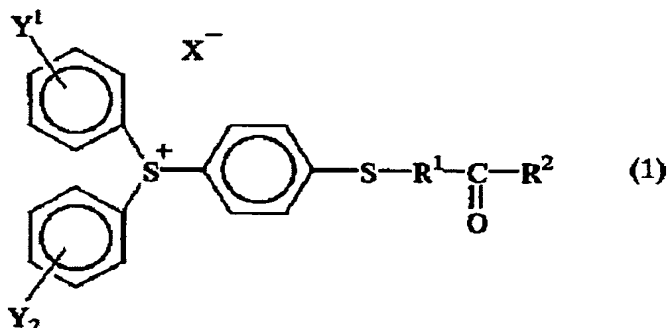
APPLICATION DATE : 15-02-02
APPLICATION NUMBER : 2002037588

APPLICANT : NIPPON TOKUSHU COATING KK;

INVENTOR : UKAJI TAKASHI;

INT.CL. : C08G 85/00 C08F 2/44 C08F 4/00
C08F291/02 C08G 59/68 G03F 7/027
G03F 7/029

TITLE : PHOTOCURABLE RESIN
COMPOSITION



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photocurable resin composition which has good photocurability and can easily give a cured product being excellent in heat resistance as well as dimensional accuracy, etc., and being desirably used as a three-dimensional shaping such as a trial product of a machine part excellent in, especially, impact resistance, toughness such as folding resistance.

SOLUTION: The photocurable resin composition comprises (A) a cationically polymerizable organic compound, (B) an aromatic sulfonium compound represented by formula (1) (wherein R^1 is a p-phenylene group one or more of the hydrogen atoms of which are replaced by halogen atoms or alkyl groups; R^2 is a hydrocarbon group optionally containing an oxygen atom or a halogen atom; Y^1 and Y^2 , which may be the same as or different from each other, are each a hydrogen atom, a halogen atom, or a hydrocarbon group optionally containing an oxygen atom or a halogen atom; and X is an atomic group convertible into a monovalent anion; and (C) elastomer particles having a mean particle diameter of 10-700 nm.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-238691

(P2003-238691A)

(43)公開日 平成15年8月27日(2003.8.27)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テロート(参考)
C 0 8 G 85/00		C 0 8 G 85/00	2 H 0 2 5
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	C 4 J 0 1 1
4/00		4/00	4 J 0 1 5
291/02		291/02	4 J 0 2 6
C 0 8 G 59/68		C 0 8 G 59/68	4 J 0 3 1
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 14 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2002-37588(P2002-37588)

(22)出願日 平成14年2月15日(2002.2.15)

(71)出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地五丁目6番10号

(71)出願人 592109732

日本特殊コーティング株式会社

茨城県新治郡新治村大字沢辺57番地1

(72)発明者 田辺 隆喜

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(74)代理人 110000084

特許業務法人アルガ特許事務所

最終頁に続く

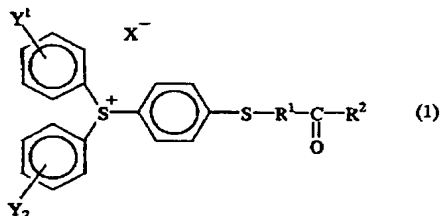
(54)【発明の名称】 光硬化性樹脂組成物

(57)【要約】

【解決手段】 次の成分(A)、(B)および(C)：

(A) カチオン重合性有機化合物、(B) 下記一般式(1)

【化1】



(式中、R¹は、その水素原子の1つまたはそれ以上がハロゲン原子またはアルキル基により置換されたp-フェニレン基を示し、R²は、酸素原子またはハロゲン原子を含んでもよい炭化水素基を示し、Y¹およびY²は同一でも異なってもよい水素原子、ハロゲン原子、または酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでもよい炭化水素基を示し、Xは1価のアニオンになりうる原子団を示す)で表される芳香族スルホニウム化合物、(C) 平均

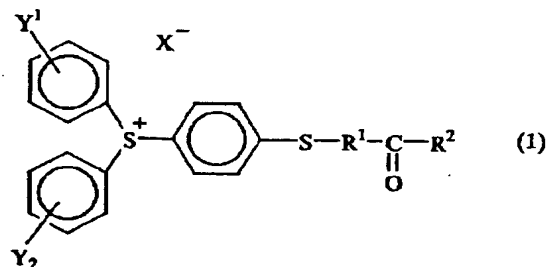
粒子径10～700nmのエラストマー粒子、を含有することを特徴とする光硬化性樹脂組成物。

【効果】 本発明の光硬化性樹脂組成物によれば、光硬化性が良好であって、容易に寸法精度などが高く、耐熱性にも優れた硬化物を造形することができ、得られる硬化物は、特に耐衝撃性、耐折り曲げ性等の靱性に優れた、機械部品の試作品などの立体形状物として好適に使用することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の成分(A)、(B)および(C)：
(A) カチオン重合性有機化合物、(B) 下記一般式(1)

【化1】



(式中、R¹は、その水素原子の1つまたはそれ以上がハロゲン原子またはアルキル基により置換されたp-フェニレン基を示し、R²は、酸素原子またはハロゲン原子を含んでもよい炭化水素基を示し、Y¹およびY²は同一でも異なってもよい水素原子、ハロゲン原子、または酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでもよい炭化水素基を示し、Xは1価のアニオンになりうる原子団を示す)で表される芳香族スルホニウム化合物、(C) 平均粒子径10～700nmのエラストマー粒子、を含有することを特徴とする光硬化性樹脂組成物。

【請求項2】 さらに(D) エチレン性不飽和モノマーおよび(E) ラジカル性光重合開始剤を含有するものである請求項1記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項3】 さらに(F) 分子中に1個以上の水酸基を有するポリエーテルポリオール化合物を含有するものである請求項1または2記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項4】 さらに(G) 水を含有するものである請求項1～3のいずれか1項記載の光硬化性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光硬化性に優れ、かつ硬化物の力学的強度に優れた液状硬化性樹脂組成物に関し、プラスチック、各種フィルム、木材、陶磁器、ガラス、通信用石英ファイバー、紙、金属、飲料用缶、繊維等の被覆材料、光学的立体造形用樹脂、半導体用封止剤、半導体用接着剤、アンダーフィル剤、光学用接着剤、印刷板材料等として好適な光硬化性樹脂組成物に関する。これらのうち特に光学的立体造形用樹脂として用いた場合、レーザーや紫外線ランプ等の各種光源に対して優れた光硬化性を示し、かつ硬化後の立体形状物が耐衝撃性および耐折り曲げ性に優れた光硬化性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、光硬化性の液状物質(液状樹脂組成物)に選択的に光照射して硬化樹脂層を形成する工程を繰り返すことにより、当該硬化樹脂層が一体的に積層されてなる立体形状物を形成する光学的立体造形法が提

案されている(特開昭60-247515号公報、特開昭62-35966号公報、特開昭62-101408号公報、特開平5-24119号公報参照)。この光学的立体造形法の代表的な例を説明すると、容器内に収容された光硬化性樹脂組成物の液面に、紫外線レーザーなどの光を選択的に照射することにより、所定のパターンを有する硬化樹脂層を形成する。次いで、この硬化樹脂層の上に、一層分の光硬化性樹脂組成物を供給し、その液面に選択的に光を照射することにより、先行して形成された硬化樹脂層上にこれと連続するよう新しい硬化樹脂層を一体的に積層形成する。そして、光が照射されるパターンを変化させながらあるいは変化させずに上記の工程を所定回数繰り返すことにより、複数の硬化樹脂層が一体的に積層されてなる立体形状物が形成される。この光学的立体造形法は、目的とする立体形状物の形状が複雑なものであっても、容易にしかも短時間で得ることができるために注目されている。

【0003】従来、光学的立体造形法に使用される光硬化性樹脂組成物としては、下記〔イ〕～〔ハ〕のような樹脂組成物が紹介されている。

〔イ〕ウレタン(メタ)アクリレート、オリゴエステル(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、チオールおよびエン化合物、感光性ポリイミドなどのラジカル重合性有機化合物を含有する樹脂組成物(例えば特開平1-204915号公報、特開平2-208305号公報、特開平3-160013号公報参照)。

〔ロ〕エポキシ化合物、環状エーテル化合物、環状ラクトン化合物、環状アセタール化合物、環状チオエーテル化合物、スピロオルソエステル化合物、ビニルエーテル化合物などのカチオン重合性有機化合物を含有する樹脂組成物(例えば特開平1-213304号公報参照)。

〔ハ〕ラジカル重合性有機化合物とカチオン重合性有機化合物とを含有する樹脂組成物(例えば特開平2-28261号公報、特開平2-75618号公報、特開平6-228413号公報参照)。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、光硬化性、特に光硬化時の硬化収縮に伴って造形物に反りや変形が生じることによる所望する形状・寸法からの乖離の回避と、得られる硬化物の機械的特性、特に耐衝撃性、靱性、耐折り曲げ性などの点で未だ充分満足できるものではなかった。従って本発明の目的は、光硬化性と得られる硬化物の機械的特性の両者において優れた光硬化性樹脂組成物を提供することにある。

【0005】

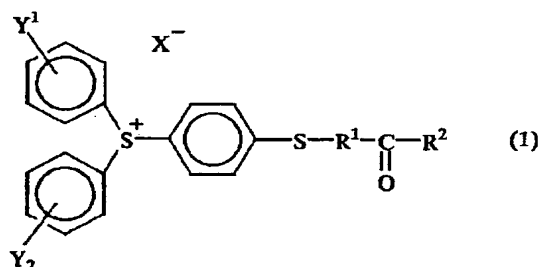
【課題を解決するための手段】本発明者は、カチオン重合性有機化合物と後記一般式(1)の特定のカチオン重合開始剤とを組み合せ、これにエラストマー粒子を配合することにより、前記両者の課題が解決できることを見出した。

【0006】すなわち、本発明は、次の成分(A)、(B)および(C)：

(A) カチオン重合性有機化合物、(B) 下記一般式(1)

【0007】

【化2】



【0008】(式中、R¹は、その水素原子の1つまたはそれ以上がハロゲン原子またはアルキル基により置換されたp-フェニレン基を示し、R²は、酸素原子またはハロゲン原子を含んでもよい炭化水素基を示し、Y¹およびY²は同一でも異なってもよい水素原子、ハロゲン原子、または酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでもよい炭化水素基を示し、Xは1価のアニオンになりうる原子団を示す)で表される芳香族スルホニウム化合物、(C) 平均粒子径10~700nmのエラストマー粒子、を含有することを特徴とする光硬化性樹脂組成物を提供するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の光硬化性樹脂組成物に用いる(A)カチオン重合性有機化合物〔以下「(A)成分」ともいう。〕は、カチオン性光重合開始剤の存在下で光照射することにより重合反応や架橋反応を起こす有機化合物であり、例えばエポキシ化合物、オキセタン化合物、オキサラン化合物、環状アセタール化合物、環状ラクトン化合物、チイラン化合物、チエタン化合物、ビニルエーテル化合物、エポキシ化合物とラクトンとの反応生成物であるスピロオルソエステル化合物、エチレン性不飽和化合物、環状エーテル化合物、環状チオエーテル化合物、ビニル化合物などを挙げることができる。

【0010】(A)成分として使用することのできるエポキシ化合物としては、例えばビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールFジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールSジグリシジルエーテル、エポキシノボラック樹脂、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールFジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールSジグリシジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スピロ-3,4-エポキシ)シクロヘキサン-

メタジオキサン、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビニルシクロヘキセンオキサイド、4-ビニルエポキシシクロヘキサン、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル-3',4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、メチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサン)、ジシクロペンタジエンジエポキサイド、エチレングリコールのジ(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、エチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジエポキシエーテル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ-2-エチルヘキシル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル類；エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどの脂肪族多価アルコールに1種または2種以上のアルキレンオキサイドを付加することにより得られるポリエーテルポリオール、ポリグリシジルエーテル類；脂肪族長鎖二塩基酸のジグリシジルエステル類；脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテル類；フェノール、クレゾール、ブチルフェノールまたはこれらにアルキレンオキサイドを付加して得られるポリエーテルアルコールのモノグリシジルエーテル類；高級脂肪酸のグリシジルエステル類；エポキシ化大豆油；エポキシステアリン酸ブチル；エポキシステアリン酸オクチル；エポキシ化アマニ油；エポキシ化ポリブタジエンなどを例示することができる。

【0011】(A)成分として使用することのできる他のカチオン重合性有機化合物としては、トリメチレンオキシド、3,3-ジメチルオキセタン、3,3-ジシクロメチルオキセタン、3-エチル-3-フェノキシメチルオキセタン、ビス(3-エチル-3-メチルオキシ)ブタンなどのオキセタン類；テトラヒドロフラン、2,3-ジメチルテトラヒドロフランなどのオキサラン類；トリオキサン、1,3-ジオキサラン、1,3,6-トリオキサシクロオクタンなどの環状アセタール類；γ-プロピオラクトン、ε-カプロラクトンなどの環状ラクトン類；エチレンスルフィド、1,2-プロピレンスルフィド、チオエピクロヒドリンなどのチイラン類；3,3-ジメチルチエタンなどのチエタン類；エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテルなどのビニルエーテル類；エポキシ化合物とラクトンとの反応によって得られるスピロオルソエステル類；ビニルシクロヘキサン、イソブチレン、ポリブタジエンなどのエチレン性不飽和化合物類；上記の各化合物

の誘導体などを例示することができる。

【0012】これらのカチオン重合性有機化合物のうち、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールFジグリシジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテルが好ましい。

【0013】また、(A)成分として特に好ましいカチオン重合性有機化合物は、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペートなど、1分子中に2個以上の脂環式エポキシ基を有するエポキシ化合物であり、このエポキシ化合物が(A)成分中に50重量%以上の割合で含有されている場合には、得られる樹脂組成物のカチオン重合反応速度(硬化速度)が大きくなって造形時間の短縮化を図ることができると共に、硬化収縮率が小さくなって立体形状物の経時的変形を抑制することができる。

【0014】(A)成分として好適に使用できるカチオン重合性有機化合物の市販品としてはUVR-6100、UVR-6105、UVR-6110、UVR-6128、UVR-6200、UVR-6216(以上、ユニオンカーバイド社製)、セロキサイド2021、セロキサイド2021P、セロキサイド2081、セロキサイド2083、セロキサイド2085、セロキサイド2000、セロキサイド3000、グリシドール、AOEX24、サイクロマーA200、サイクロマーM100、エポリッドGT-300、エポリッドGT-301、エポリッドGT-302、エポリッドGT-400、エポリッド401、エポリッド403(以上、ダイセル化学工業(株)製)、エピコート828、エピコート812、エピコート1031、エピコート872、エピコートCT508(以上、油化シェル(株)製)、KRM-2100、KRM-2110、KRM-2199、KRM-2400、KRM-2410、KRM-2408、KRM-2490、KRM-2200、KRM-2720、KRM-2750(以上、旭電化工業(株)製)、Rapi-Cure DVE-3、CHVE、PEPC(以上、ISP社製)、VECTOMER 2010、2020、4010、4020(以上、アライドシグナル社製)などを挙げることができる。上記のカチオン重合性化合物は、1種単独で、または2種以

上組み合わせて(A)成分を構成することができる。

【0015】本発明の光硬化性樹脂組成物における(A)成分の含有割合は、組成物全体に対して、通常20~85重量%であり、好ましくは30~80重量%、さらに好ましくは40~75重量%である。(A)成分の含有割合が過小である場合には、得られる樹脂組成物による立体形状物の寸法精度が低下すると共に、当該立体形状物の経時的変形が生じやすくなる。一方、この含有割合が過大である場合には、得られる樹脂組成物の光硬化性が低下して造形効率の低下を招く。

【0016】本発明に用いられる(B)成分の芳香族スルホニウム化合物は、紫外線、電子線、X線、放射線、高周波などの活性エネルギー線の照射により、カチオン性光重合開始剤として作用する。

【0017】前記一般式(1)において、R¹はその水素原子の1つまたはそれ以上がハロゲン原子またはアルキル基により置換されたp-フェニレン基である。例えば、水素原子の1つまたはそれ以上がフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ターシャリブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ターシャリペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、イソトリデシル基、ミリスチル基、パルミチル基、ステアリル基等により置換されたp-フェニレン基が挙げられる。これら置換基の数は1から4の範囲が好ましく、また場所は特に限定されない。

【0018】R²は酸素原子またはハロゲン原子を含んでもよい炭化水素基を示す。例えば、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、ヒドロキシアリル基、アルコキシ基、フェニル基、アルキルフェニル基、ハロゲン化フェニル基、フェノキシ基、ヒドロキシフェニル基、アルコキシカルボニル基等が挙げられる。

【0019】前記アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ターシャリブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ターシャリペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、イソトリデシル基、ミリスチル基、パルミチル基、ステアリル基等が挙げられる。また、これらの基の1つ以上の水素原子がフェニル基、アシル基で置換されていてもよい。

【0020】前記ハロゲン化アルキル基としては、前記アルキル基の1つ以上の水素原子をハロゲン原子で置換したものが挙げられる。

【0021】前記アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、

オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ウンデシルオキシ基、ドデシルオキシ基、トリデシルオキシ基、ミリスチルオキシ基、パルミチルオキシ基、ステアリルオキシ基等が挙げられる。

【0022】ヒドロキシアルキル基、ハロゲン化アルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基においては炭素数1～12のものが好ましい。

【0023】また、前記炭化水素基がフェニル基を有するものにあつては、フェニル基中の1つ以上の水素原子がハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシ基、水酸基、エステル基（アルコキシカルボニル基）、アシル基等で置換されていてもよく、これらの置換基中の1つ以上の水素原子がハロゲン原子、水酸基などで置換されていてもよい。これらのアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシ基、水酸基、エステル基（アルコキシカルボニル基）、アシル基等は前述の基であってもよい。

【0024】 Y^1 、 Y^2 は同一でも異なってもよい水素原子、ハロゲン原子、または酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでもよい炭化水素基を示す。酸素原子またはハロゲン原子を含んでもよい炭化水素基にあつては、 R^2 の項で記載した基であつてよく、その他にポリオキシアルキレン基であつてよい。 Y^1 、 Y^2 の位置は特に限定されない。

【0025】 X は1価のアニオンになりうる原子団である。これらの中でも X としては、 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 BF_4^- 、 $SbCl_6^-$ 、 ClO_4^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CH_3SO_3^-$ 、 FSO_3^- 、 $F_2PO_2^-$ 、 p -トルエンスルフォネート、カンファースルフォネート、ノナフルオロブタンスルフォネート、アダマンタンカルボキシレート、テトラアリールボレート等が合成上特に好ましいが、 SbF_6^- が感度の面で特に好ましい。

【0026】一般式(1)で表される芳香族スルホニウム化合物として好ましいものは、4-(2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-(2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-(2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-クロロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-(2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-メチルフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-(2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-(α -ヒドロキシエトキシ)フェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-(2-メチル-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-(3-メチル-4-ベンゾイ

ルフェニルチオ)フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-(2-フルオロ-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、フルオロフルオロ4-(2, 3, 5, 6-テトラメチル-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-(2, 6-ジクロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-(2, 6-ジメチル-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-(2, 3-ジメチル-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-(2-メチル-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-クロロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-(3-メチル-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-クロロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、フルオロ4-(2, 3, 5, 6-テトラメチル-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-クロロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-(2, 6-ジクロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-クロロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-(2, 6-ジメチル-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-クロロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-(2, 3-ジメチル-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-クロロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-(2-クロロ-4-アセチルフェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-(2-クロロ-4-(4-メチルベンゾイル)フェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-(2-クロロ-4-(4-フルオロベンゾイル)フェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-(2-クロロ-4-(4-メチルベンゾイル)フェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、

【0027】4-(2-クロロ-4-ドデカノイルフェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-(2-クロロ-4-アセチルフェニルチオ)フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-(2-クロロ-4-(4-メチルベンゾイル)フェニルチオ)フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウ

ムヘキサフルオロアンチモネート、4-(2-クロロ-4-(4-フルオロベンゾイル)フェニルチオ)フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-(2-クロロ-4-(4-メトキシベンゾイル)フェニルチオ)フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-(2-クロロ-4-ドデカノイルフェニルチオ)フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-(2-クロロ-4-アセチルフェニルチオ)フェニルビス(4-クロロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-(2-クロロ-4-(4-メチルベンゾイル)フェニルチオ)フェニルビス(4-クロロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-(2-クロロ-4-(4-フルオロベンゾイル)フェニルチオ)フェニルビス(4-クロロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-(2-クロロ-4-(4-メトキシベンゾイル)フェニルチオ)フェニルビス(4-クロロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-(2-クロロ-4-ドデカノイルフェニルチオ)フェニルビス(4-クロロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、

【0028】4-(2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4-(2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、4-(2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウムパークロレート、4-(2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-(2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4-(2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウムテトラフルオロボレート、4-(2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウムパークロレート、4-(2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-(2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウムp-トルエンスルフォネート、4-(2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウムカンファースルフォネート、4-(2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウムノナフルオロブタンスルフォネート、4-(2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-クロロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4-(2-クロ

ロ-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-クロロフェニル)スルホニウムテトラフルオロボレート、4-(2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-クロロフェニル)スルホニウムパークロレート、4-(2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-クロロフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネートなどが挙げられる。

【0029】本発明の光硬化性樹脂組成物における(B)成分の含有割合は、組成物全体に対して、通常0.1~10重量%であり、好ましくは0.2~5重量%、さらに好ましくは0.3~3重量%である。(B)成分の含有割合が過小である場合には、得られる樹脂組成物の光硬化性が低下し、十分な機械的強度を有する立体形状物を造形することができない。一方、この含有割合が過大である場合には、得られる樹脂組成物を光学的立体造形法に供する場合に、適当な光透過性を得ることができず硬化深さの制御が困難となり、得られる立体形状物の造形精度が低下する傾向がある。

【0030】本発明の光硬化性樹脂組成物に用いる(C)平均粒子径が10nm~700nmであるエラストマー粒子〔以下「(C)成分」ともいう。〕は、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ブタジエン/アクリロニトリル共重合体、スチレン/ブタジエン共重合体、スチレン/イソブレン共重合体、エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/ α -オレフィン系共重合体、エチレン/ α -オレフィン/ポリエン共重合体、アクリルゴム、ブタジエン/(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン/ブタジエンブロック共重合体、スチレン/イソブレンブロック共重合体などのエラストマー粒子を挙げることができ、またこれらエラストマー粒子を、メチルメタアクリレートポリマー、メチルメタアクリレート/グリシジルメタアクリレート共重合体などで被覆したコア/シェル型の粒子を挙げることができる。エラストマー粒子は架橋構造を取っていてもよく、通常用いられている手段によって架橋することができる。この場合使用される架橋剤としては、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジアリルマレエート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルフタレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、メタアクリル酸アリルなどが挙げられる。

【0031】(C)成分として好適に使用できるエラストマー粒子としては、例えば、ポリブタジエン、ポリイソブレン、スチレン/ブタジエン共重合体、スチレン/イソブレン共重合体、エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/ α -オレフィン系共重合体、エチレン/ α -オレフィン/ポリエン共重合体、アクリルゴム、ブタジエン/(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン/ブタジエンブロック共重合体、スチレン/イソブレン

ブロック共重合体をベース成分とするエラストマー粒子を例示することができる。

【0032】またさらに、好適に使用できるコア/シェル型の粒子としては、ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレン/ブタジエン共重合体、スチレン/イソブレン共重合体、エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/ α -オレフィン系共重合体、エチレン/ α -オレフィン/ポリエン共重合体、アクリルゴム、ブタジエン/(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン/ブタジエンブロック共重合体、スチレン/イソブレンブロック共重合体などを部分架橋したコアに、メチルメタアクリレートポリマーで被覆したエラストマー粒子、メチルメタアクリレート/グリシジルメタアクリレート共重合体で被覆した粒子などを例示することができる。なお、コア/シェル型粒子の場合、コアの半径とシェルの厚みの比は通常1/2~1000/1、好ましくは1/1~200/1である(例えばコア半径350nm、シェルの厚み10nmでは、35/1)。

【0033】これら、エラストマー粒子の内、ポリブタジエン、ポリイソブレン、スチレン/ブタジエン共重合体、スチレン/イソブレン共重合体、ブタジエン/(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン/ブタジエンブロック共重合体、スチレン/イソブレンブロック共重合体などを部分架橋したコアに、メチルメタアクリレートポリマーで被覆したエラストマー粒子、メチルメタアクリレート/グリシジルメタアクリレート共重合体で被覆した粒子が特に好ましい。これらのエラストマー粒子は通常用いられている方法で作製することができ、例えば、乳化重合法が挙げられる。この乳化重合法としては、例えば単量体成分を全量一括して仕込み重合する方法、単量体成分の一部を重合した後、残部を連続的または断続的に添加する方法、単量体成分を重合の始めから連続的に添加する方法、あるいはシード粒子を用いる方法などを採用することができる。

【0034】こうして得られるエラストマー粒子の平均粒子径は10nm~700nmである。10nm未満では得られる立体形状物の耐衝撃性が低下したり、樹脂液の粘度が上昇し、立体形状物の生産性や造形精度に影響を及ぼし、一方、700nmを超えると、十分に表面平滑な立体形状物が得られなかったり、造形精度が低下する。上記のようなコア/シェル型エラストマー粒子の市販品としては、例えば、レジナスボンDRKB(レジナス化成(株)製)、テクノMBS-61、MBS-69(以上、テクノポリマー(株)製)等を挙げることができ

る。これら(C)成分のエラストマー粒子は単独で、または2種以上組み合わせて使用することができる。

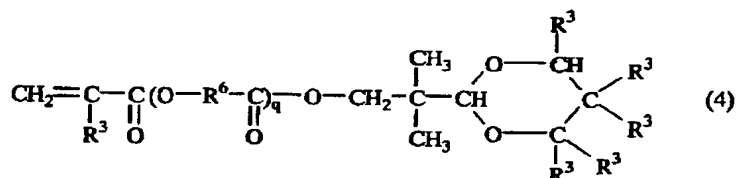
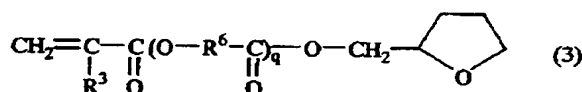
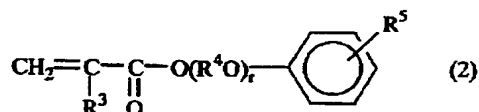
【0035】本発明の光硬化性樹脂組成物における(C)成分の含有割合は、組成物全体に対して、通常1~35重量%であり、好ましくは3~30重量%、特に好ましくは5~20重量%である。(C)成分の含有割合が過小である場合には、耐衝撃性が低下し、一方、この含有割合が過大である場合には、得られる立体形状物の造形精度が低下する傾向がある。

【0036】本発明の光硬化性樹脂組成物には、さらに(D)エチレン性不飽和モノマーを含有させるのが好ましい。(D)エチレン性不飽和モノマー〔以下「(D)成分」ともいう。〕は、エチレン性不飽和結合(C=C)を分子中に有する化合物であり、1分子中に1個のエチレン性不飽和結合を有する単官能モノマー、および1分子中に2個以上のエチレン性不飽和結合を有する多官能モノマーを挙げることができる。

【0037】(D)成分として好適に使用できる単官能性モノマーとしては、例えばイソボルニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、エチルジエチレングリコール(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエン(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、2-テトラクロロフェノキシエチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、テトラブロモフェニル(メタ)アクリレート、2-テトラブロモフェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-トリクロロフェノキシエチル(メタ)アクリレート、トリブロモフェニル(メタ)アクリレート、2-トリブロモフェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、ペンタクロロフェニル(メタ)アクリレート、ペンタブロモフェニル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、メチルトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、および下記一般式(2)~(4)で表される化合物を例示することができる。

【0038】

【化3】



【0039】(上式中、 R^3 はそれぞれ独立して水素原子またはメチル基を示し、 R^4 は炭素数2～6、好ましくは2～4のアルキレン基を示し、 R^5 は水素原子または炭素数1～12、好ましくは1～9のアルキル基を示し、 R^6 は炭素数2～8、好ましくは2～5のアルキレン基を示す。 r は0～12、好ましくは1～8の整数であり、 q は1～8、好ましくは1～4の整数である。)

【0040】これらの単官能性モノマーうち、イソボルニル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレートが特に好ましい。これらの単官能性モノマーの市販品としては、例えばアロニックスM-101、M-102、M-111、M-113、M-117、M-152、TO-1210(以上、東亜合成(株)製)、KAYARAD TC-110S、R-564、R-128H(以上、日本化薬(株)製)、ビスコート192、ビスコート220、ビスコート2311HP、ビスコート2000、ビスコート2100、ビスコート2150、ビスコート8F、ビスコート17F(以上、大阪有機化学工業(株)製)などを挙げることができる。

【0041】(D)成分として好適に使用できる多官能性モノマーとしては、例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジイルジメチレンジ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド(以下「EO」という。)変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド(以下「PO」という。)変性トリメチロールプロパントリ

(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルの両末端(メタ)アクリル酸付加物、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ポリエステルジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、EO変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、PO変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、EO変性水添ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、PO変性水添ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、EO変性ビスフェノールFジ(メタ)アクリレート、フェノールノボラックポリグリシジルエーテルの(メタ)アクリレートなどを例示することができる。

【0042】これらの多官能性モノマーの市販品としては、例えばSA1002(以上、三菱化学(株)製)、ビスコート195、ビスコート230、ビスコート260、ビスコート215、ビスコート310、ビスコート214HP、ビスコート295、ビスコート300、ビスコート360、ビスコートGPT、ビスコート400、ビスコート700、ビスコート540、ビスコート3000、ビスコート3700(以上、大阪有機化学工業(株)製)、カヤラッドR-526、HDDA、NP-GDA、TPGDA、MANDA、R-551、R-712、R-604、R-684、PET-30、GPO-303、TMPTA、THE-330、DPHA、D

PHA-2H、DPHA-2C、DPHA-2I、D-310、D-330、DPCA-20、DPCA-30、DPCA-60、DPCA-120、DN-0075、DN-2475、T-1420、T-2020、T-2040、TPA-320、TPA-330、RP-1040、RP-2040、R-011、R-300、R-205（以上、日本化薬（株）製）、アロニックスM-210、M-220、M-233、M-240、M-215、M-305、M-309、M-310、M-315、M-325、M-400、M-6200、M-6400（以上、東亜合成（株）製）、ライトアクリレートBP-4EA、BP-4PA、BP-2EA、BP-2PA、DCP-A（以上、共栄社化学（株）製）、ニューフロンティアBPE-4、BR-42M、GX-8345（以上、第一工業製薬（株）製）、ASF-400（以上、新日鐵化学（株）製）、リボキシSP-1506、SP-1507、SP-1509、VR-77、SP-4010、SP-4060（以上、昭和高分子（株）製）、NKエステルA-BPE-4（以上、新中村化学工業（株）製）などを挙げることができる。

【0043】上記の単官能モノマーおよび多官能モノマーは、各々1種単独でまたは2種以上組み合わせるか、あるいは単官能モノマーの少なくとも1種と多官能モノマーの少なくとも1種とを組み合わせ（D）成分を構成することができるが、（D）成分中には3官能以上、即ち1分子中に3個以上のエチレン性不飽和結合を有する多官能モノマーが60重量%以上の割合で含有されていることが好ましい。この3官能以上の多官能モノマーのさらに好ましい含有割合は70重量%以上であり、特に好ましくは80重量%以上、最も好ましくは100重量%である。3官能以上の多官能モノマーの含有割合が60重量%未満であると、得られる樹脂組成物の光硬化性が低下すると共に、造形される立体形状物の経時的変形が生じやすくなることがある。

【0044】かかる3官能以上の多官能モノマーとしては、上記に例示されたトリ（メタ）アクリレート化合物、テトラ（メタ）アクリレート化合物、ペンタ（メタ）アクリレート化合物、ヘキサ（メタ）アクリレート化合物の中から選択することができ、これらのうち、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラ（メタ）アクリレートが特に好ましい。

【0045】本発明の光硬化性樹脂組成物における（D）成分の含有割合は、組成物全体に対して、通常5～45重量%であり、好ましくは7～35重量%、さらに好ましくは10～25重量%である。（D）成分の含有割合が過小である場合には、得られる樹脂組成物の

光硬化性が低下し、機械的強度も低下する傾向がある。一方、この含有割合が過大である場合には、得られる樹脂組成物が光硬化により収縮しやすいものとなり、また、得られる立体形状物について、耐熱性、耐湿性などが低下する傾向がある。

【0046】本発明の光硬化性樹脂組成物にはさらに（E）ラジカル性光重合開始剤を含有させるのが好ましい。（E）ラジカル性光重合開始剤〔以下「（E）成分」ともいう。〕は、光などのエネルギー線を受けることにより分解し、発生するラジカルによって（D）成分のラジカル重合反応を開始させる化合物である。

【0047】（E）成分として使用することのできるラジカル性光重合開始剤の具体例としては、例えばアセトフェノン、アセトフェノンベンジルケタール、アントラキノ、1-（4-イソプロピルフェニル）-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、カルバゾール、キサントン、4-クロロベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、1, 1-ジメトキシデオキシベンゾイン、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、チオキサントン系化合物、2-メチル-1-〔4-（メチルチオ）フェニル〕-2-モルフォリノプロパン-2-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルフォリノフェニル）-ブタン-1-オン、トリフェニルアミン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシライド、ビス（2, 6-ジメトキシベンゾイル）-2, 4, 4-トリメチルベンチルフォスフィンオキシライド、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、フルオレノン、フルオレン、ベンズアルデヒド、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、3-メチルアセトフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ（*tert*-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン（BTB）、およびBTBとキサントン、チオキサントン、クマリン、ケトクマリンその他の色素増感剤との組み合わせなどを挙げることができる。これらのうち、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシライド、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルフォリノフェニル）-ブタン-1-オンなどが特に好ましい。上記のラジカル性光重合開始剤は、1種単独でまたは2種以上組み合わせ（E）成分を構成することができる。

【0048】本発明の光硬化性樹脂組成物における（E）成分の含有割合は、組成物全体に対して、通常0.01～10重量%であり、好ましくは0.1～8重量%である。（E）成分の含有割合が過小である場合には、得られる樹脂組成物のラジカル重合反応速度（硬化速度）が低くなって造形に時間を要したり、解像度が低

下したりする傾向がある。一方、(E)成分の含有割合が過大である場合には、過剰量の重合開始剤が樹脂組成物の硬化特性をかえって低下させたり、立体形状物の耐湿性や耐熱性に悪影響を及ぼすことがある。

【0049】本発明の光硬化性樹脂組成物には、さらに(F)分子中に1個以上の水酸基を有するポリエーテルポリオールを含有させることもできる。(F)ポリエーテルポリオール〔以下「(F)成分」ともいう。〕は、樹脂組成物の光硬化性、光造形により得られる立体形状物の形状安定性(経時的変形の抑制性能)および形状安定性(機械的特性の経時的変化の抑制性能)を発現させるために含有される成分である。(F)成分として使用されるポリエーテルポリオールは、好ましくは1分子中に3個以上、さらに好ましくは1分子中に3~6個の水酸基を有するものである。1分子中に有する水酸基の数が3個未満のポリエーテルポリオール(ポリエーテルジオール)を使用すると、光硬化性の向上効果が減少し、また、得られる立体形状物の機械的特性、特に弾性率が低下する傾向がある。一方、1分子中に6個を超えるポリエーテルポリオールを含有させる場合には、得られる立体形状物の伸びが低下する傾向が見られるとともに耐湿性に問題を生じる傾向がある。

【0050】かかる(F)成分としては、例えば、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、スクロース、クオドロールなどの3価以上の多価アルコールを、エチレンオキシド(EO)、プロピレンオキシド(PO)、ブチレンオキシド、テトラヒドロフランなどの環状エーテル化合物で変性することにより得られるポリエーテルポリオールを挙げることができ、具体的には、EO変性トリメチロールプロパン、PO変性トリメチロールプロパン、テトラヒドロフラン変性トリメチロールプロパン、EO変性グリセリン、PO変性グリセリン、テトラヒドロフラン変性グリセリン、EO変性ペンタエリスリトール、PO変性ペンタエリスリトール、テトラヒドロフラン変性ペンタエリスリトール、EO変性ソルビトール、PO変性ソルビトール、EO変性スクロース、PO変性スクロース、EO変性スクロース、EO変性クオドールなどを例示することができ、これらのうち、EO変性トリメチロールプロパン、PO変性トリメチロールプロパン、PO変性グリセリン、PO変性ソルビトールが好ましい。

【0051】(F)成分として使用するポリエーテルポリオールの分子量は、100~2,000であることが好ましく、さらに好ましくは160~1,000である。分子量が過小なポリエーテルポリオールを(F)成分として使用すると、得られる樹脂組成物によっては、形状安定性および物性安定性を有する立体形状物を得ることが困難となることがある。一方、分子量が過大なポリエーテルポリオールを(F)成分として使用すると、得られる樹脂組成物の粘度が過大となり、光造形により

得られる立体形状物の弾性率が低下する恐れがある。

【0052】(F)成分として使用できるポリエーテルポリオールの市販品としては、サンニックスTP-400、サンニックスGP-600、サンニックスGP-1000、サンニックスSP-750、サンニックスGP-250、サンニックスGP-400、サンニックスGP-600(以上、三洋化成(株)製)、TMP-3Glycol、PNT-4Glycol、EDA-P-4、EDA-P-8(以上、日本乳化剤(株)製)、G-300、G-400、G-700、T-400、EDP-450、SP-600、SC-800(以上、旭電化工業(株)製)などを挙げることができる。上記のポリエーテルポリオールは、1種単独で、または2種以上組み合わせて(F)成分を構成することができる。

【0053】本発明の光硬化性樹脂組成物における(F)成分の含有割合は、組成物全体に対して、通常1~35重量%であり、好ましくは3~30重量%、特に好ましくは5~25重量%である。(F)成分の含有割合が過小である場合には、得られる樹脂組成物の光硬化性の向上効果が減少し、また、当該樹脂組成物によっては形状安定性および物性安定性が低下する傾向がある。一方、(F)成分の含有割合が過大である場合にも、得られる樹脂組成物の光硬化性が低下し、光造形により得られる立体形状物の弾性率が低下する傾向がある。

【0054】本発明の光硬化性樹脂組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲において、上記以外の任意成分として、水、光増感剤(重合促進剤)、反応性希釈剤などを含有させることができる。光増感剤としては、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリエチルアミン、ジエチルアミンなどのアミン系化合物；チオキサントン、チオキサントンの誘導体、アントラキノ、アントラキノの誘導体、アントラセン、アントラセンの誘導体、ペリレン、ペリレンの誘導体、ベンゾフェノン、ベンゾインイソプロピルエーテルなどが、また反応性希釈剤としては、ビニルエーテル類、ビニルスルフィド類、ビニルウレタン類、ウレタンアクリレート類、ビニルウレア類などが挙げられる。水の含有量は全樹脂組成物100重量%に対して、0.1~2重量%である事が感度の安定性の点で好ましい。水の含有量が0.1重量%未満では、樹脂の感度が経時変化し易く、安定な造形を行うことが難しくなる傾向がある。また、水の含有量が2%を超えると、硬化物の弾性率が低下することがある。

【0055】また本発明の光硬化性樹脂組成物には、本発明の目的、効果を損なわない範囲において、その他の任意成分として各種の添加剤が含有されていてもよい。かかる添加剤としては、エポキシ樹脂、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリウレタン、ポリブタジエン、ポリクロロプレン、ポリエーテル、ポリエステル、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、石油樹脂、キシレン樹

脂、ケトン樹脂、セルロース樹脂、フッ素系オリゴマー、シリコン系オリゴマー、ポリスルフィド系オリゴマーなどのポリマーあるいはオリゴマー；フェノチアジン、2,6-ジ tert-ブチル-4-メチルフェノールなどの重合禁止剤；重合開始助剤；レベリング剤；濡れ性改良剤；界面活性剤；可塑剤；紫外線吸収剤；シランカップリング剤；無機充填剤；顔料；染料などを挙げることができる。本発明の光硬化性樹脂組成物は、上記成分を均一に混合することによって製造することができる。このようにして得られる光硬化性樹脂組成物の粘度（25℃）は、50～2,000 mPa・sであることが好ましく、さらに好ましくは70～1,500 mPa・sである。

【0056】以上のようにして得られる本発明の光硬化性液状樹脂組成物は、光学的立体造形法における光硬化性液状樹脂物質として好適に使用される。すなわち、本発明の光硬化性樹脂組成物に対して、可視光、紫外光、赤外光等の光を選択的に照射して硬化に必要なエネルギーを供給する光学的立体造形法により、所望の形状の立体形状物を製造することができる。

【0057】光硬化性樹脂組成物に光を選択的に照射する手段としては、特に制限されるものではなく、種々の手段を採用することができる。例えば、レーザー光、あるいはレンズ、ミラーなどを用いて得られた収束光等を走査させながら組成物に照射する手段、所定のパターンの光透過部を有するマスクを用い、このマスクを介して非収束光を組成物に照射する手段、多数の光ファイバーを束ねてなる導光部材を用い、この導光部材における所定のパターンに対応する光ファイバーを介して光を組成物に照射する手段等を採用することができる。また、マスクを用いる手段においては、マスクとして、液晶表示装置と同様の原理により、所定のパターンに従って、光透過領域と光不透過領域とよりなるマスク像を電気光学的に形成するものを用いることもできる。以上において、目的とする立体形状物が微細な部分を有するものまたは高い寸法精度が要求されるものである場合には、組成物に選択的に光を照射する手段として、スポット径の小さいレーザー光を走査する手段を採用することが好ましい。なお、容器内に收容されている樹脂組成物における光の照射面（例えば収束光の走査平面）は、当該樹脂組成物の液面、透光性容器の器壁との接触面の何れであってもよい。樹脂組成物の液面または器壁との接触面を光の照射面とする場合には、容器の外部から直接または器壁を介して光を照射することができる。

【0058】前記の光学的立体造形法においては、通常、樹脂組成物の特定部分を硬化させた後、光の照射位置（照射面）を、既硬化部分から未硬化部分に連続的にまたは段階的に移動させることにより、硬化部分を積層させて所望の立体形状とする。ここで、照射位置の移動は種々の方法によって行うことができ、例えば光源、樹

脂組成物の收容容器、樹脂組成物の既硬化部分の何れかを移動させたり当該容器に樹脂組成物を追加供給するなどの方法を挙げることができる。前記の光学的立体造形法の代表的な一例を説明すると、收容容器内において昇降自在に設けられた支持ステージを樹脂組成物の液面から微小量降下（沈降）させることにより、当該支持ステージ上に樹脂組成物を供給してその薄層（1）を形成する。次いで、この薄層（1）に対して選択的に光を照射することにより、固体状の硬化樹脂層（1）を形成する。次いで、この硬化樹脂層（1）上に光硬化性樹脂組成物を供給してその薄層（2）を形成し、この薄層（2）に対して選択的に光照射することにより、前記硬化樹脂層（1）上にこれと連続して一体的に積層するよう新しい硬化樹脂層（2）を形成する。そして、光照射されるパターンを変化させながら或いは変化させずに、この工程を所定回数繰り返すことにより、複数の硬化樹脂層（n）が一体的に積層されてなる立体形状物が造形される。

【0059】このようにして得られる立体形状物を收容容器から取り出し、その表面に残存する未反応の樹脂組成物を除去した後、必要に応じて洗浄する。ここで、洗浄剤としては、イソプロピルアルコール、エチルアルコールなどのアルコール類に代表されるアルコール系有機溶剤；アセトン、酢酸エチル、メチルエチルケトンなどに代表されるケトン系有機溶剤；テルペン類に代表される脂肪族系有機溶剤；低粘度の熱硬化性樹脂および光硬化性樹脂を挙げることができる。なお、表面平滑性の良好な立体形状物を製造する場合には、前記熱硬化性樹脂または光硬化性樹脂を使用して洗浄することが好ましく、この場合には、洗浄に使用した硬化性樹脂の種類に応じて、熱照射または光照射によるポストキュアを行う必要がある。なお、ポストキュアは、表面の樹脂を硬化させるだけでなく、立体形状物の内部に残存することのある未反応の樹脂組成物をも硬化させることができるので、有機溶剤により洗浄した場合にもポストキュアを行うことが好ましい。

【0060】このようにして得られる立体形状物は、機械的強度および寸法精度などが高く、耐熱性にも優れている。また、当該立体形状物は、形状安定性および物性安定性に優れ、機械部品の試作品などとして用いた場合に優れた耐衝撃性と耐折り曲げ性を示し、好適に使用することができる。さらに、立体形状物の表面強度および耐熱性を向上させるためには、洗浄処理を施した後に、熱硬化性または光硬化性のハードコート材を使用することが好ましい。かかるハードコート材としては、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などからなる有機コート材、あるいは無機ハードコート材を使用することができ、これらのハードコート材は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて使用することができる。

【0061】本発明の組成物は上述したように光学的立

体造形用として有用であるほか、硬化物が力学的強度に優れているなどのため、プラスチック、各種フィルム、木材、陶磁器、ガラス、通信用石英ファイバー、紙、金属、飲料用缶、繊維等の被覆材料、光学的立体造形用樹脂、半導体用封止剤、半導体用接着剤、アンダーフィル剤、光学用接着剤、印刷板材料等として有用である。

【0062】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0063】実施例1

表1に示す配合処方に従って、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサノカルボキシレート「UVR-6110」(ユニオンカーバイト社製) 25重量部と、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル) アジペート「UVR-6199」(ユニオンカーバイト社製) 30重量部と、4-(2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルビス(4-フルオロフェニル) スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート 2重量部と、トリメチロールプロパントリアクリレート「ビスコートTMP-3A」(大阪有機化学工業(株)製) 8重量部と、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート「カヤラッドDPHA」(日本化薬(株)製) 5重量部と、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン「イルガキュア-184」チバスペシャリティーケミカルズ(株)製) 2重量部と、コア部に部分架橋スチレン/ブタジエン共重合体、シェルにメタクリル酸メチル/グリシジルメタクリレートを持つ平均粒子径50nmのエラストマー粒子(レジナス化成(株)製) レジナスボンDRKB) 18重量部と、蒸留水 1重量部と、ポリオキシプロピレングリセリルエーテル「サンニックスGP-400」(三洋化成工業(株)製) 9重量部、とを攪拌容器内に仕込み、60℃で3時間攪拌することにより、均一な液状組成物(本発明の樹脂組成物)を得た。

【0064】実施例2～5

表1に示す配合処方に従って、実施例1と同様に攪拌容器内に仕込み、60℃で3時間攪拌することにより、均一な液状組成物(本発明の樹脂組成物)を得た。

$$\text{感度変化率} = |E_{c1} - E_{c0}| \div E_{c0} \times 100 \quad (\%)$$

【0071】硬化物弾性率

積層膜厚を200μmとし、硬化深度300μmが得られる走査速度でJISK7171に記された形状の試験片(長さ150mm、幅10mm、厚さ4mm)を造形した。造形物を洗浄後、120℃の恒温槽中に2時間放置した後、室温に放冷した。この試験片を用いて支点間距離65mm、曲げ速度2mm/分の条件で曲げ試験を行った。試験は3回行い、各試験片の応力曲線の接線から弾性率を算出してその平均値を硬化物の弾性率とした。

【0072】Izod衝撃強度

【0065】比較例1

B成分として4-(2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルビス(4-フルオロフェニル) スルホニウムヘキサフルオロアンチモネートの代わりにフェニルチオフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートを用いた以外は、実施例1と同様にして液状組成物(本発明外の樹脂組成物)を得た。

【0066】比較例2

必須C成分であるコア部に部分架橋スチレン/ブタジエン共重合体、シェルにメタクリル酸メチル/グリシジルメタクリレートを持つ平均粒子径50nmのエラストマー粒子を除いた以外は、実施例2と同様にして液状組成物(本発明外の樹脂組成物)を得た。

【0067】比較例3

表1に示される割合で必須A成分であるカチオン重合性有機化合物、および必須B成分である一般式(1)で現わされる芳香族スルホニウム化合物を含まない樹脂組成物を、実施例1と同様にして混合して、液状組成物(本発明外の樹脂組成物)を得た。

【0068】<樹脂組成物の評価>実施例1～4、及び比較例1～3により得られた樹脂組成物の各々について、下記の評価方法に従って各物性を測定した。

【0069】臨界感度(E_c)

波長355nmの紫外線レーザーを搭載した光造形装置「ソリッドクリエイターSCS300P」(ソニー(株)製)を使用し、照射面(液面)におけるレーザースポット径を200μm、レーザーパワー100mWの条件でレーザーを走査した。走査速度を100mm/秒から1000mm/秒と変化させ、硬化した樹脂の断面を顕微鏡で観察して硬化深度を求めた。走査速度に対する硬化深度の関係を求め、硬化深度が0となる走査速度を外挿法で求め、そのときの照射エネルギーを臨界感度(E_c)と定義した。

【0070】感度変化率

調製直後の樹脂組成物の臨界感度をE_{c0}とし、この樹脂組成物を温度23℃、湿度50%の高温高湿条件で30日放置した後、再度測定した臨界感度をE_{c1}とした。下記式より感度変化率を求めた。

積層膜厚を200μmとし、硬化深度300μmが得られる走査速度でJISK7110に記された形状の試験片(長さ63.5mm、幅12.7mm、厚さ6.4mm)を造形した。造形物を洗浄後、120℃の恒温槽中に2時間放置した後、室温に放冷した。この試験片にフライス盤を用いて深さ2.5mmのノッチを入れた。東測精密工業(株)製アイゾット衝撃試験機モデルCIT-401を用いて、振り上げ角150度、20kg重-cmの条件で測定した。測定は10回行い、その平均値を算出して硬化物のIzod衝撃強度とした。

【0073】反り量

積層膜厚を200 μ mとし、硬化深度300 μ mが得られる走査速度で長さ150mm、幅150mm、厚さ3mmの平板を造形した。この平板を平らな面に置き、温度23℃、湿度50%の部屋に1週間放置した。1週間後に平板の四隅が平らな面から浮きあがる高さを計測し、その平均値を反り量と定義した。

【0074】耐熱性

積層膜厚を200 μ mとし、硬化深度300 μ mが得られる走査速度でJISK7191に記された形状の試験片(長さ150mm、幅4mm、厚さ10mm)を造形した。造形物を洗浄後、120℃の恒温槽中に2時間放置した後、室温に放冷した。この試験片をヤスダ精機製耐熱性評価試験機モデルHD-PC3を用い、JISK7191に記されたエッジワイズ法で荷重18.5kg/cm²の条件で評価し、荷重たわみ温度をもとめた。

【0075】得られた光硬化性樹脂組成物の配合処方を表1に、それらの組成物又はその硬化物の物性についての評価結果を表2に示す。

【0076】

【表1】

		実施例					比較例		
		1	2	3	4	5	1	2	3
臨界感度(Ec)	(mJ/cm ²)	9.5	17.0	11.2	21.1	19.8	44.3	13.5	3.2
感度変化率	(%)	2.1	2.9	1.8	4.7	12.1	2.0	4.9	3.0
硬化物弾性率	(MPa)	2500	3000	2800	2000	1800	2300	3300	3500
Izod衝撃強度	(J/m)	45	43	35	38	62	41	17	6
反り量	(mm)	0	0.2	0.1	0	0	2.2	0.5	11.4

【0078】A-1: 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサカルボキシレート「UVR-6110」(ユニオンカーバイト社製)

A-2: ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート「UVR-6199」(ユニオンカーバイト社製)

A-3: ブタンジオールジグリシジルエーテル「アラルダイトDY-022」(チバスペシャリティーケミカルズ社製)

A-4: ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル「エポライト1500NP」(共栄社化学(株)製)

A-5: 1, 4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン「アロニックスXDO」(東亜合成(株)製)

A-6: エポキシ変性ポリブタジエン「エポリッドPB3600」(ダイセル化学工業(株)製)

B-1: 4-(2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート

B-2: 4-(2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート

成分	実施例					比較例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
A-1	38	52.5	40	35		38	52.5	
A-2	30				30	30		
A-3		18			22		18	
A-4			28	17	10			
A-5				26				
A-6				10				
B-1	2		2.5	1.5	2			
B-2		2.5					2.5	
B-3						2		
C-1	5	5	5	10	10	5		20
D-1	8	8			12	8	8	30
D-2	5	5	7			5	5	15
D-3			5		3			20
E-1	2	1.5	1.5		1	2	1.5	2
E-2		0.5					0.5	
F-1	9	6			10	9	6	12
F-2			10					
G-1	1	1	1	0.5		1	1	1

【0077】

【表2】

B-3: フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート

C-1: コア/シェル型エラストマー粒子(レジナス化成(株)製)製レジナスボンDRKB)

D-1: トリメチロールプロパントリアクリレート

D-2: ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

D-3: ビスフェノールAジグリシジルエーテルのアクリル酸付加物

E-1: 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン

E-2: 2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン

F-1: カプロラクトン変性トリオール「TONE-0301」(ユニオンカーバイト社製)

F-2: ポリオキシプロピレングリセリルエーテル「サンニックスGP-400」(三洋化成工業(株)製)

G-1: 蒸留水

【0079】

【発明の効果】本発明の光硬化性樹脂組成物によれば、光硬化性が良好であって、容易に寸法精度などが高く、耐熱性にも優れた硬化物を造形することができ、得られる硬化物は、特に耐衝撃性、耐折り曲げ性等の靱性に優れた、機械部品の試作品などの立体形状物として好適に使用することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	ターム (参考)
G 0 3 F	7/027 7/029	5 1 5	G 0 3 F 7/027 7/029 5 1 5 4 J 0 3 6
(72) 発明者 八代 隆郎	東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ エスアール株式会社内	F ターム (参考)	2H025 AA10 AB01 AB17 AB20 AC01 AC08 AD01 BC14 BC32 BC42 CA01 CA20 CA41 CA48 CB11 CB54 CC20
(72) 発明者 多田 羅 了嗣	東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ エスアール株式会社内		4J011 PA25 PA64 PA65 PA69 PA76 PA86 PC08 QA03 QA34 RA10 UA01 WA01 WA02 WA03 WA04 WA06 WA07
(72) 発明者 宇加地 孝志	東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ エスアール株式会社内		4J015 EA05 EA06 4J026 AA12 AA17 AA45 AA68 AA69 AB04 AC01 AC02 AC09 AC10 AC11 BA27 BA29 BA30 BA44 DB11 DB36 GA07 4J031 BB01 BB02 BB04 BC07 BC11 BD12 BD13 BD16 CA06 CA36 CA83 CB06 CE03 4J036 AB01 AB02 AB10 AC08 AD08 AE07 AJ05 AJ10 DC02 DD02 FB02 FB03 FB05 HA02 JA01 JA02 JA06 JA07 KA01